

-----  
? S PN=JP 4039312  
S1 1 PN=JP 4039312  
? T S1/7

1/7/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008966649 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-093918/ 199212

Crosslinking polyacrylic acid-based polymer - used in toilet e.g.  
sunscreen compsn. with good emulsion stability

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4039312	A	19920210	JP 90149490	A	19900606	199212 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90149490 A 19900606

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4039312	A	6		

Abstract (Basic): JP 4039312 A

Crosslinking, acrylic acid-based polymer contains at least one monomer of formula (I) and 0.02-2 pts. wt., based on 10 pts. wt. of the monomer, of a monomer of formula (II) as a copolymer ingredient and has crosslinking pt. in the copolymer. In formulae, R1 = H or CH3; R2 = 8-20C alkyl. Toilet material comprises the crosslinking-type, acrylic acid-based polymer.

USE/ADVANTAGE - The toilet material is harmless and has excellent emulsion stability, used in e.g., sunscreen compsns..

In an example, prepn. of the polymer, acrylic acid (100 pts. wt.), palmityl acrylate (3 pts. wt.), and ethylene methacrylate (0.5 pt. wt., crosslinking agent) were dissolved in benzene (900 pts. wt.) and the soln. was boiled. Azobisisbutyronitrile (initiator) was added to the soln., and polymerisation was conducted under boiling condition. A polymer deposited in the benzene was sepd. by filtration and dried to obtain water-soluble fine powder of microgel.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Addi

## ⑫公開特許公報(A) 平4-39312

⑬Int. Cl. 5

C 08 F 220/06  
A 61 K 7/00  
// C 08 F 220/18

識別記号

MLR

庁内整理番号

J 7242-4J  
9051-4C

⑭公開 平成4年(1992)2月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 架橋型アクリル酸系ポリマー及びそれを用いた化粧料

⑯特 願 平2-149490

⑰出 願 平2(1990)6月6日

⑱発明者 宇田川 雅弘 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑲発明者 山口 哲彦 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

⑳出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑代理人 弁理士 寺田 實

## 明細書

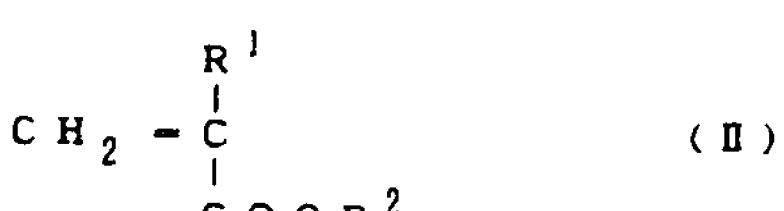
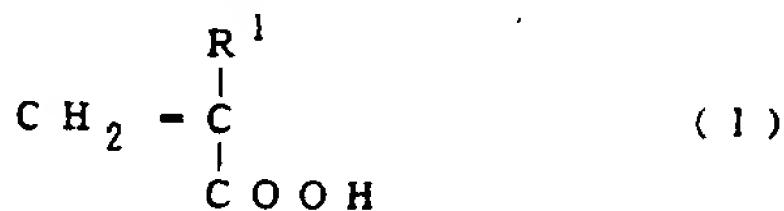
## 1. 発明の名称

架橋型アクリル酸系ポリマー及びそれを用いた化粧料

くとも1種10重量部に対して、共重合成分として一般式(Ⅰ)で示されるモノマーを0.02~2重量部含み、かつ前記共重合体中に架橋点を有してなる架橋型アクリル酸系ポリマーを配合してなる化粧料。

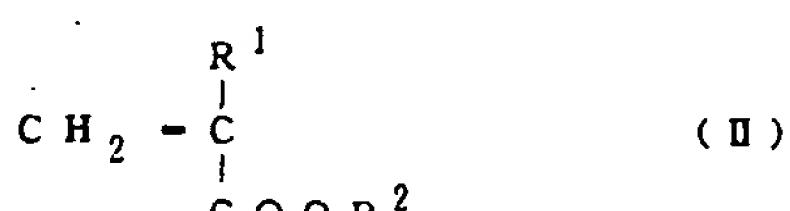
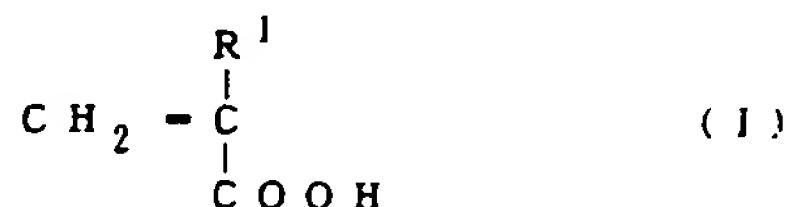
## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(Ⅰ)で示されるモノマーの少なくとも1種10重量部に対して、共重合成分として一般式(Ⅱ)で示されるモノマーを0.02~2重量部含み、かつ前記共重合体中に架橋点を有してなる架橋型アクリル酸系ポリマー。



上式中R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数8~20のアルキル基を表す。

(2) 下記一般式(Ⅰ)で示されるモノマーの少な



上式中R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数8~20のアルキル基を表す。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 産業上の利用分野

本発明は架橋型アクリル酸系ポリマー及びこれを配合してなる乳化安定性、使用性、皮膚安全性に優れた化粧料に関する。

## (2) 従来の技術

従来、架橋型アクリル酸系ポリマー、いわゆる

カルボキシビニルポリマーは、各種化粧料、乳化化粧料、クリーム、化粧水、ローション等に、塩基性物質で中和し増粘させ、化粧料の増粘剤、使用性調整剤等として、広く使用されている。

今までの乳化化粧料、クリーム等は、各種界面活性剤を用いて乳化し、さらにその化粧料の増粘剤、使用性調整剤、安定剤の目的でカルボキシビニルポリマー等の水溶性高分子を添加している。そのため、乳化液を肌に塗りその中の水分が蒸発する際に、しばしば界面活性剤により液晶層が形成され肌の上にオイル層が形成されるのを遅らせ、肌の表面での伸びがなめらかでないなどの使用感が必ずしも満足できるものではなかった。

このように、従来のカルボキシビニルポリマーを乳化液、エマルジョン液の増粘剤、使用性調整剤として使用しても、上記問題は、解決できなかった。

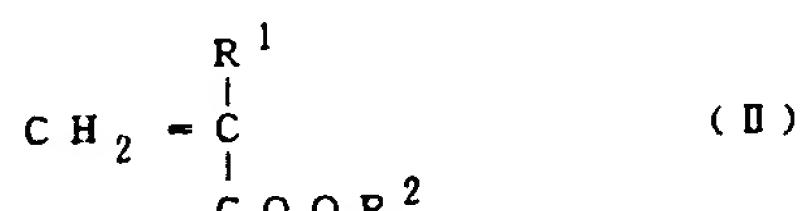
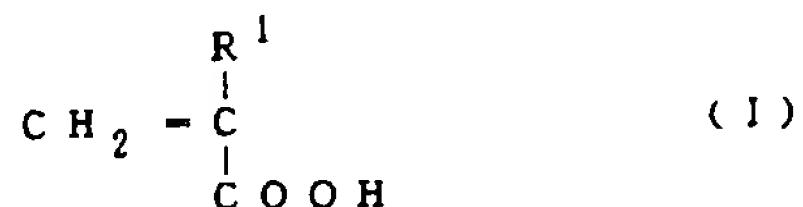
### (3) 発明が解決しようとする課題

本発明は上記の事情に鑑み、無害で化粧料、医療用その他多くの用途に供することができ、乳化

安定性に優れ、使用感の優れた化粧料用増粘剤、使用性調整剤を提供することを目的とする。

### (4) 課題を解決するための手段

本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、その要旨は、下記一般式 (I) で示されるモノマーの少なくとも 1 種 10 重量部に対して、共重合成分として一般式 (II) で示されるモノマーを 0.02 ~ 2 重量部含み、かつ前記共重合体中に架橋点を有してなる架橋型アクリル酸系ポリマーを配合してなる化粧料にある。



(上式中  $\text{R}^1$  は、水素またはメチル基を表す。また、 $\text{R}^2$  は、炭素数 8 ~ 20 までのアルキル基を表す。)

本発明に係る化粧料に使用する架橋型アクリル

酸系ポリマーは、いずれも各モノマーが不規則に配列し、かつ架橋構造を有しているにもかかわらず、水または多価アルコールに溶解し、数百のオーダーの極めて微細な粒子のゲルを形成する。

このようなポリマーを造るには、アクリル酸、メタクリル酸混合物、或は単一モノマーと、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸パルミチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル及びメタクリル酸パルミチル等のアクリル酸または、メタクリル酸の炭素数 8 ~ 20 のアルキルエステルとを、メチレンビスアクリルアミド、エチレンジメタクリレート、エチレンジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルショ糖のような架橋剤存在下、ベンゼン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、酢酸エチル等の有機溶媒中においてアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、ターシャリ・ブチルハイドロバーオキサイドのような重合

開始剤を用いて重合させて造ることができる。この場合、通常架橋剤として分子内に重合性二重結合を 2 個以上有するモノマーが 0.001 ~ 2 重量 % の範囲で用いられる。また、このような重合法により架橋型アクリル酸系ポリマーをつくるのは、通常吸水剤等を製造するために水溶液塊状重合法により得られたゲルを乾燥、粉碎した粉末状の製品や、逆相懸濁重合法から得られたビーズ状の製品と違い、上記、有機溶媒中での析出重合により得られた非常に微粉末な製品が、ミクロゲルを形成することにより上記目的が達成されるためである。

さらに、一般式 (II) で表されるアクリル酸あるいはメタクリル酸の炭素数 8 ~ 20 のアルキルエステルを共重合することにより親油性部分ができ、ポリマー分子自身が界面活性剤のように作用し分散粒子の安定化に寄与することができる。炭素数が 7 以下だと得られたポリマーに親油性を持たせるのに不十分になり界面活性剤のような作用がなくなり、炭素数が 20 を超えると親油性が高くなり

水溶液が落ち、乳化液として安定性がなくなる。また、一般式(Ⅱ)で表される共重合成分が2重量部を超えると炭素数が20を超えた場合と同様親油性基が多くなって水溶性が落ち、乳化液として安定性がなくなり、また、0.02未満では、分散力がなくなり界面活性剤としての能力が落ちてしまう。

本発明によれば、親油性のモノマーを共重合したことにより架橋型アクリル酸系ポリマー自身に界面活性剤としての能力が備わり、上記ポリマーを用いることにより、界面活性剤を使用せずに安定した乳化液を得ることが可能となった。

上記水溶性の架橋型アクリル酸系ポリマーを用いることにより、

- ① 種々の粘度、広いpH域で安定したエマルジョンを界面活性剤を使用せずに作ることができる。
- ② 様々なオイル含有量で安定したエマルジョンを作ることができる。例えば、5~40%の範囲である。

層が自然に広がる。5分以内にこれが起こり、皮膚表面が疎水的になる。この効果は、5%のオイルを含むエマルジョンで充分である。そして、皮膚表面に、潤滑性(シットリ感)を与える。一方、従来の界面活性剤を用いたエマルジョンは、45分経ってもこの効果が発現できない。

本発明に係る化粧料には目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で他の化粧品成分例えば水、アルコール、油分、水溶性高分子、顔料、薬剤、香料、保湿剤、防腐剤、紫外線吸収剤等を配合することができる。

そして、本発明の化粧料は、油分がごく少ない場合は透明で、それ以上の油分を含む場合は不透明状で、いずれもツヤのある良好な外観を有する。

本発明の架橋型アクリル酸系ポリマーを配合してなる化粧料は上記特性を有するため、広く全般の化粧料に利用できるが、とくに

- ① 乳液
- ② 顔及びボディーの皮膚洗浄の目的で化粧水及び乳液状のクレンジングクリーム、クレンジン

③ 様々なオイルを乳化することができる。シリコーンオイルを含むほとんどのオイルとワックス、長鎖のアルキルエステル、液体パラフィン、天然ワックス等を乳化することができる。

④ 乳化方法は非常に簡単である。未中和の上記架橋型アクリル酸系ポリマー水溶液に適当な攪拌をしながら室温でオイルを加え、所定のpHまで中和するだけである。但し、ある種のワックスの場合、その融点まで、温度を上げる必要がある。

⑤ 非常に低い濃度で増粘剤としての効果があり、またゲル状サスペンションやエマルジョンを作ることができる。

等の優れた性質を有している。

さらに、本発明のポリマーを用いて作製したエマルジョンは、電解質に対して非常に敏感であり、塩水が接触すると、瞬時にエマルジョンの安定性が失われ油滴の合体が起こる。通常、人間の皮膚の表面の電解質の濃度は、エマルジョンの不安定化を起こすのに充分であり、皮膚の表面にオイル

グミルク、クレンジングローション、洗顔クリーム、洗顔フォーム等に用いられる。

③ モイスチャークリーム、マッサージクリーム、コールドクリーム

④ サンスクリーンローション  
等に好適に使用することができる。

また、工業的用途としてもクレンザー等の洗剤に使用することができる。

次に実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例及び比較例において「部」は、特に断わらない限り「重量部」を示す。

#### (5) 実施例

##### 実施例 1

アクリル酸 100部、ラウリルアクリレート3部、架橋剤としてジビニルベンゼン 0.3部を、ベンゼン 900重量部に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを加え、そのまま沸騰の状態を保ちポリマーを重合させる。ポリマーが、ベンゼン中に析出し、それを漉過し

第 1 表

て乾燥することにより微粉末のミクロゲルを得ることができる。得られたポリマーは、白色微粉末で水溶性であり、その1%水溶液のpH6における粘度は20000cpsであった。上記粘度は、BH型粘度計を用い、20rps、20℃の条件で測定した。

実施例 2～6

第1表2～6に示す種々のポリマーを実施例1と同様にして、重合した。組成を第1表に示す。得られたポリマーは、同様に微粉末であり、その1%水溶液のpH6における粘度は実施例1と同様にして測定した。結果を第1表に示す。

実施例	各モノマー	重量部	1%水溶液粘度(4)(cps)
1	アクリル酸	100.0	
	アクリル酸 ラウリル	3.0	20000
	DVB (1)	0.3	
2	アクリル酸	100.0	
	メタクリル酸 ステアリル	4.0	15000
	EDMA (2)	0.5	
3	アクリル酸	100.0	
	アクリル酸 ステアリル	7.0	9500
	DVB (1)	0.2	

第 1 表(続き)

実施例	各モノマー	重量部	1%水溶液粘度(4)(cps)
4	アクリル酸	100.0	
	メタクリル酸 ラウリル	0.5	45000
	TMPMA (3)	0.5	
5	アクリル酸	100.0	
	アクリル酸 バルミチル	3.0	24000
	EDMA (2)	0.5	
6	アクリル酸	100.0	
	メタクリル酸 ステアリル	15.0	24000
	DVB (1)	0.2	

注 (1) DVB : ジビニルベンゼン  
(2) EDMA : エチレンメタクリレート  
(3) TMPMA : トリメチロールプロパン  
トリメタクリレート  
(4) pHにおける粘度

実施例 7

## モイスチャライジングハンドローション

A 精製水	85部
グリセリン	5部
プロピレングリコール	1部
メチルバラベン	0.2部
プロピルバラベン	0.1部
B ミネラルオイル	5部
パラフィンワックス	1部
グリコールステアレート	1部
アセチル化ラノリンアルコール	0.6部
ジメチコン	0.5部
実施例1のポリマー	0.2部
C トリエタノールアミン	0.2部
PEG-15-コーカミン	0.2部
D 香料	適量

Aを70℃で攪拌混合する。実施例1のポリマーを除いたオイル成分を混合し、そこに実施例のポリマーを加え70℃で混合する。AにBを加え30分間激しく攪拌する。Cを加えて中和し攪拌しながら

ら香料を加え冷却する。

#### 実施例 8

洗顔クリーム

A 精 製 水	78部
実施例 1 のポリマー	0.2部
グリセリン	5部
PEG - 8	0.5部
メチルバラベン	0.1部
イミダゾリジニル尿素	0.3部
B バラフィンワックス	0.5部
カプリン酸トリグリセリンエステル	2部
ミネラルオイル	13部
C トリエタノールアミン	0.2部
PEG - 15 - コーカミン	0.2部

精製水に実施例 1 のポリマーを分散させ、残りの A の成分を加え 70℃ で攪拌する。B のオイル成分を 70℃ で混合する。A に B をゆっくり加え 30 分間激しく攪拌する。C を加えて中和し攪拌しながら冷却する。

#### 実施例 9

サンスクリーンローション

A 精 製 水	82.2部
実施例 2 のポリマー	0.2部
メチルバラベン	0.2部
プロピルバラベン	0.2部
B ココナッツオイル	5部
C トリエタノールアミン	0.2部
D オクチルジメチル PABA	5部
ベンゾフェノン	3部
サリチル酸オクチル	5部

E 香 料 適 量

精製水に実施例 2 のポリマーを分散させ、残りの A の成分を加えよく攪拌する。A に B をゆっくり加え攪拌する。C を加えて中和する。D の紫外線吸収剤を均一になるまで混合し中和液に加え激しく攪拌しさらに香料を加える。

#### 実施例 10

サンスクリーンクリーム

A 精 製 水	73.37部
---------	--------

グリシン	2.50部
EDTA ナトリウム	0.03部
B メトキシ桂皮酸 2 - エチルヘキシル	7.50部
サリチル酸オクチル	5.00部
オキシベンゼン	5.00部
安息香酸 C <sub>12</sub> ~ C <sub>15</sub> エステル	4.00部
ソルビタンオーレイト	0.30部
実施例 5 のポリマー	0.30部
カルボキシビニルポリマー	0.50部
C メチルバラベン	0.80部
D トリエタノールアミン	0.70部
A の成分を均一になるまで混ぜる。B の成分のうちはじめから 5 つの成分を別の容器でオキシベンゼンが溶解するまで混ぜ、そこに実施例 5 のポリマーとカルボキシビニルポリマーを加えてままでこが消えるまで混ぜる。普通の攪拌状態で A に B を加え 30 ~ 40 分混ぜるか、または滑らかでダマの分散が見られなくなるまで混ぜる。そこに C を加えさらに D を加えて滑らかになるまで激しく攪拌する。	

#### 実施例 11

スプレイ用サンスクリーン

A 精 製 水	4.20部
グリシン	2.00部
デンブン加水分解物	1.50部
B メトキシ桂皮酸 2 - エチルヘキシル	4.50部
アンスラニル酸メチル	3.50部
安息香酸 C <sub>12</sub> ~ C <sub>15</sub> エステル	3.00部
ソルビタンオーレイト	0.10部
実施例 3 のポリマー	0.15部
C トリエタノールアミン	0.12部
D メチルバラベン	0.90部
EDTA ナトリウム	0.03部

A の成分を均一になるまで混ぜる。B の成分を別の容器でオイルの混合を確かめ、ままでこがなくなるまで混ぜる。A に B を加え 30 ~ 40 分混ぜるか、または滑らかな分散状態になるまで混ぜる。そこで C を加え細かくなるまで激しく攪拌しエマルジョンの粒子径を小さくする。エマルジョンが滑らかで透明になったとき D を加え 5 ~ 10 分攪拌

する。

比較例 1

実施例5のポリマーの代わりに従来のカルボキシルビニルポリマーを用いてハンドローションをつくった。

比較例 2

実施例6のポリマーの代わりに従来のカルボキシルビニルポリマーを用いて洗顔クリームをつくれた。

以上、実施例7～11及び比較例1、2の化粧品を人の皮膚にぬり、5分以内に皮膚の表面にオイル層が広がるかどうか試験した。○が5分以内で皮膚の表面にオイル層が広がり、×が5分以上かかることを示す。

次いで、実施例7～11及び比較例1、2の化粧品をパネラー20名に使用させて官能試験を実施し、結果を第2表に示す。評価の基準は以下の通りである。

◎：80%以上のパネラーが良好と判定

○：60～80%のパネラーが良好と判定

△：40～60%のパネラーが良好と判定

×：良好と判定したパネラーが40%以下

第 2 表

		実 施 例					比較例	
		7	8	9	10	11	1	2
評 価 項 目	オイル層の ひろがり	○	○	○	○	○	×	×
	使 用 感 の よ さ	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	べたつき の な さ	◎	○	◎	◎	◎	○	△
	湿 潤 性 (シットリ感)	◎	◎	◎	◎	○	△	×

(6) 発明の効果

以上述べたように、本発明に係る架橋型アクリル酸系ポリマーは、優れた増粘効果、さらに界面活性能力も有しているため、これを配合してなる化粧料は、無害で乳化安定性に優れ、しかも使用感に優れているので、各種化粧料、洗浄剤等の配合用或は医療用等、各方面に広い用途を有するものである。